

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 125 958 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.08.2001 Patentblatt 2001/34

(51) Int Cl.7: **C08G 18/38**, C08G 18/48,
C08K 5/3492

(21) Anmeldenummer: 01103202.6

(22) Anmeldetag: 12.02.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.02.2000 DE 10007693

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Falke, Peter, Dr.
01987 Schwarzheide (DE)
- Hendreich, Regina
01945 Frauendorf (DE)
- Jackson, Gary
Chellaston, Derby, DE73 1PU (GB)

(54) **Verfahren zur Herstellung von hydrophilen flammgeschützten
Polyurethanweichschaumstoffen**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen flammgeschützten Polyurethanweichschaumstoffen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit einem Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Wasser und/oder anderen Treibmitteln (d), Katalysatoren (e), Stabilisatoren (f), Flammenschutzmitteln (g) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (h), das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polyetherolgemisch (b) besteht aus

b1) mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und Ethylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, mehr als 40 Gew.-% beträgt,

mit einer OH-Zahl von 20 bis 800 mg KOH/g und einem Anteil an primären OH-Gruppen größer als 50 %, unter der Maßgabe dass b1) mindestens ein mindestens zweifunktionelles Polyetherol b1.1) mit einer OH-Zahl von 20 bis 100 mg KOH/g enthält, und

b2) mindestens einem Polyetherol auf der Basis Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer OH-Zahl von größer als 30 mg KOH/g

und als Flammenschutzmittel (g) Melamin, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Flammenschutzmitteln, verwendet wird.

Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die so herstellbaren hydrophilen flammgeschützten Polyurethanweichschaumstoffe sowie deren Verwendung als Sitz- und Polstermaterial.

EP 1 125 958 A1

Beschreibung

[0001] Die Herstellung von Polyurethanschäumstoffen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten bzw. Prepolymeren mit höher funktionellen Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, beispielsweise Polyoxyalkylenpolyaminen und/oder vorzugsweise organischen Polyhydroxylverbindungen, insbesondere Polyetherolen, mit Molekulargewichten von z.B. 300 bis 6000, und gegebenenfalls Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln mit Molekulargewichten bis ca. 400 in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Flammenschutzmitteln, Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen ist bekannt und wurde vielfach beschrieben. Eine zusammenfassende Übersicht über die Herstellung von Polyurethanschäumstoffen wird z.B. im Kunststoff-Handbuch, Band VII, "Polyurethane", 1. Auflage 1966, herausgegeben von Dr. R. Vieweg und Dr. A. Höchtlen sowie 2. Auflage, 1983, und 3. Auflage, 1993, jeweils herausgegeben von Dr. G. Oertel (Carl Hanser Verlag, München) gegeben.

[0002] Für zahlreiche Anwendungsgebiete ist es häufig erforderlich, Polyurethanschäume mit Flammenschutzmitteln zu versehen, um eine Brandgefahr derartiger Werkstoffe zu minimieren. Neben hinlänglich bekannten halogenhaltigen Flammenschutzmitteln, die insbesondere aus ökologischen Gründen unerwünscht sind, ist Melamin insbesondere bei Weichschaumstoffen ein hervorragend geeignetes und in breitem Maße eingesetztes Flammenschutzmittel.

[0003] In WO 93/07193 setzt man Melamin einem Polymerpolyol zu, wobei unter Zuhilfenahme eines Kieselsäurepräparates und eines Dispersionsmittels eine bessere Lagerfähigkeit der Komponente erreicht werden soll. Die Polyetherole und das Polymerpolyol haben Ethylenoxidanteile unter 25 Gew.-%. In US-A-4745133 wird Melamin als Basisflammenschutzmittel verwendet. Die verwendeten Weichschäume weisen Polyetherole mit Ethylenoxidanteilen unter 25 Gew.-% auf. Nach EP-A-0391116 wird Melamin in Polyetherol mit Harnstoffzusätzen verwendet. In EP-A-0422797 wird eine Kombination aus Melamin und Polyharnstoffpolyolen für den Flammenschutz im Weichschaum eingesetzt. In EP-A-0439719 werden neben Melamin u.a. Cyanursäurederivate für den Flammenschutz verwendet.

[0004] Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass, wie in EP-A-0665864 ausdrücklich vermerkt, bei Verwendung von Polyolen mit hohen Ethylenoxidanteilen dieser Flammenschutz in der Regel nicht zufriedenstellend erreicht wird. Ebenso wird in besagter Schrift darauf verwiesen, dass Polyole auf Basis von Ethylenoxid und Ethylenoxid/Propylenoxid nicht den British Standard-Test - in diesem Fall Crib V - bestehen. Gerade aber diese Anforderung ist bedeutsam für einen Einsatz derartiger hydrophiler Weichschäume, beispielsweise im Wohnbereich.

[0005] In EP-A-0642543 wird darauf verwiesen, dass insbesondere bei Verwendung von Melamin eine beachtliche Schaumerweichung zu verzeichnen ist, die für unsere Anwendungszwecke als ungünstig zu betrachten ist.

[0006] Es bestand demzufolge die Aufgabe, unter Verwendung von Melamin als Basisflammenschutzmittel auch für hydrophile Schäume, die in den wesentlichen polyolischen Bestandteilen aus Polyetherolen mit hohen Ethylenoxidanteilen bestehen, einen Flammenschutz gemäß Crib V zu erreichen.

[0007] Diese Aufgabe wurde überraschenderweise dadurch gelöst, dass zur Herstellung von hydrophilen flammgeschützten Polyurethanweichschaumstoffen ein Polyetherolgemisch (b), bestehend aus

b1) mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und Ethylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, mehr als 40 Gew.-% beträgt, mit einer OH-Zahl von 20 bis 800 mg KOH/g und einem Anteil an primären OH-Gruppen größer als 50 %, unter der Maßgabe dass b1) mindestens ein mindestens zweifunktionelles Polyetherol b1.1) mit einer OH-Zahl von 20 bis 100 mg KOH/g enthält, und

b2) mindestens einem Polyetherol auf der Basis Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer OH-Zahl von größer als 30 mg KOH/g,

verwendet wird.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen flammgeschützten Polyurethanweichschaumstoffen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit einem Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Wasser und/oder anderen Treibmitteln (d), Katalysatoren (e), Stabilisatoren (f), Flammenschutzmitteln (g) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (h), das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polyetherolgemisch (b) besteht aus

b1) mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und Ethylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, mehr als 40 Gew.-% beträgt, mit einer OH-Zahl von 20 bis 800 mg KOH/g und einem Anteil an primären OH-Gruppen größer als 50 %, unter der Maßgabe dass b1) mindestens ein mindestens zweifunktionelles Polyetherol b1.1) mit einer OH-Zahl von 20 bis 100 mg KOH/g enthält, und

b2) mindestens einem Polyetherol auf der Basis Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer OH-Zahl von größer als 30 mg KOH/g

und als Flammenschutzmittel (g) Melamin, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Flammenschutzmitteln, verwendet wird.

5 [0009] Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die so herstellbaren hydrophilen flammgeschützten Polyurethanweichschaumstoffe sowie deren Verwendung als Sitz- und Polstermaterial.

[0010] Wir fanden bei unseren Untersuchungen überraschenderweise, dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Kombination der Polyole (b) das Brandverhalten von hochethylenoxidhaltigen Schäumen so beeinflusst werden konnte, dass der Crib-V-Test bestanden wird. Der Fachmann hätte eigentlich erwarten müssen, dass bei derartig hohen

10 Anteilen an ethylenoxidreichen Polyolen die Flammschutzkriterien nach Crib V nicht zu erreichen wären.

[0011] Zu den erfindungsgemäß im Polyolgemisch eingesetzten Komponenten ist Folgendes auszuführen:

[0012] Der Bestandteil (b1) besteht aus mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und Ethylenoxid mit einer OH-Zahl von 20 bis 800 mg KOH/g, wobei der Ethylenoxidanteil, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, mehr als 40 Gew.-% beträgt. Der Anteil an

15 primären OH-Gruppen ist dabei größer als 50 %, vorzugsweise größer als 70 %.

[0013] In der Komponente (b1) ist mindestens ein mindestens zweifunktionelles Polyetherol (b1.1) mit einer OH-Zahl von 20 bis 100 mg KOH/g enthalten.

[0014] Beispielsweise kommen als (b1.1) hierfür in Betracht: Polyetherole, basierend auf Glycerin, Trimethylolpropan oder Sorbit als Starter. Sie weisen aufgrund des Ethylenoxidendblocks vorwiegend primäre OH-Gruppen auf. Vorzugsweise werden Polyetherole mit Glycerin oder Trimethylolpropan, besonders bevorzugt mit Glycerin als Starter eingesetzt.

20

[0015] Neben den Verbindungen der Komponente (b1.1) können in der Komponente (b1) auch ein oder mehrere weitere oben definierte zwei- bis achtfunktionelle Polyetherole, die eine OH-Zahl von mehr als 100 bis 800 mg KOH/g aufweisen, enthalten sein. Dafür kommen beispielsweise in Betracht: Polyetherole auf Basis von Glycerin, Trimethylolpropan und Ethylendiamin als Starter mit einem Ethylenoxidanteil größer als 80 Gew.-% und einem Ethylenoxidendblock. Bevorzugt werden Glycerin- oder Trimethylpropanderivate mit einer OH-Zahl von 500 bis 650 mg KOH/g verwendet.

25

[0016] Der Bestandteil (b2) besteht aus mindestens einem Polyetherol auf der Basis Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer OH-Zahl von größer als 30 mg KOH/g.

[0017] Beispielsweise kommen hierfür in Betracht: Polyetherole mit Wasser, Propylenglykol oder Glycerin als Starter. Bevorzugt werden Polyole mit einer OH-Zahl von 50 bis 80 mg KOH/g verwendet.

30

[0018] Das Gewichtsverhältnis von Komponente (b1) zu Komponente (b2) beträgt vorteilhafterweise höchstens 3,50.

[0019] Vorzugsweise wird die Komponente (b1) dabei in Anteilen von mindestens 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyetherolgemisches (b), eingesetzt.

[0020] Die Komponente (b2) kommt vorzugsweise in Anteilen von höchstens 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyetherolgemisches (b), zum Einsatz.

35

[0021] Die genannten Polyetherole werden nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise weiter unten beschrieben sind, hergestellt.

[0022] Die erfindungsgemäßen hydrophilen flammgeschützten Polyurethanweichschaumstoffe werden durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit dem oben beschriebenen Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Wasser und/oder anderen Treibmitteln (d), Katalysatoren (e) Stabilisatoren (f), Flammenschutzmitteln (g) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (h) hergestellt.

40

[0023] Zu den verwendbaren weiteren Ausgangskomponenten ist im Einzelnen folgendes auszuführen:

[0024] Als organische Polyisocyanate (a) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen mehrwertigen Isocyanate in Frage.

45

[0025] Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylenendiisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylenendiisocyanat-1,5, Tetramethylenendiisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylenendiisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, und vorzugsweise aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mi-

50

55

schungen eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet werden Toluylendiisocyanat, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Roh-MDI oder Toluylendiisocyanat mit Diphenylmethandiisocyanat und/oder Roh-MDI. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren mit Anteilen an 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat von mindestens 10 Gew.-%.

- 5 **[0026]** Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im Einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Umsetzungsprodukte von Urethangruppen enthaltenden organischen, vorzugsweise aromatischen, Polyisocyanaten mit NCO-Gehalten von 43 bis 15 Gew.-%, 10 vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, beispielsweise mit niedermolekularen Diolen, Triolen, Dialkylenglykolen, Trialkylenglykolen oder Polyoxyalkylenglykolen mit Molekulargewichten bis 6000, insbesondere mit Molekulargewichten bis 1500, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanatmischungen oder modifiziertes Roh-MDI oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylendiisocyanat. Die Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole können dabei einzeln oder als Gemische eingesetzt werden, beispielsweise genannt seien: 15 Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethenglykole, -triole und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus den nachfolgend beschriebenen Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner 20 flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 43 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

[0027] Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gemischt werden.

- 25 **[0028]** Besonders bewährt haben sich als modifizierte organische Polyisocyanate NCO-gruppenhaltige Prepolymere, die vorteilhafterweise gebildet werden aus der Reaktion der Isocyanate (a) mit den Polyetherolen (b) sowie gegebenenfalls Verbindungen der Komponenten (c) und/oder (d).

[0029] Neben dem oben beschriebenen erfindungsgemäß eingesetzten Polyetherolgemisch (b) werden gegebenenfalls weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisende Verbindungen (c) zugegeben.

- 30 **[0030]** Hierfür kommen vorrangig Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen in Frage. Dabei werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000, verwendet.

- [0031]** Zweckmäßigerweise werden Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, und einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 8000, vorzugsweise von 300 bis 5000 verwendet. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 800 und vorzugsweise 20 bis 100.

- 35 **[0032]** Die in den Komponenten (b) und (c) verwendeten Polyetherpolyole werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Alkalikohlalaten, wie z.B. Natriummethylat, Natrium- oder Kaliumethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren und unter Zusatz mindestens eines Startermoleküls, das 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 3, reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, oder durch kationische Polymerisation mit Lewisssäuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a., oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest hergestellt. Für spezielle Einsatzzwecke können auch monofunktionelle Starter in den Polyetheraufbau eingebunden werden.

- 40 **[0033]** Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

- [0034]** Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, organische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Phthalsäure und Terephthalsäure, aliphatische und aromatische, gegebenenfalls N-mono-, N,N- und N,N'-dialkylsubstituierte Diamine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie gegebenenfalls mono- und dialkylsubstituiertes Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin, 1,3-Propylendiamin, 1,3- bzw. 1,4-Butylendiamin, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hexamethylendiamin, Phenylendiamin, 2,3-, 2,4- und 2,6-Toluylendiamin und 4,4', 2,4'- und 2,2'-Diaminodiphenylmethan. Als Startermoleküle kommen ferner in Betracht: Alkanolamine, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl- und N-Ethylethanolamin, Dialkanolamine, wie z.B. Diethanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin, und Trialkanolamine, wie z.B. Triethanolamin, und Ammoniak. Vorzugsweise verwendet werden mehrwertige, insbesondere zwei- und/oder dreiwertige Alkohole, wie Ethandiol, Propandiol-1,2 und -2,3, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit.

- 55 **[0035]** Die Polyetherpolyole, vorzugsweise Polyoxypropylen- und Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 2 bis 3 und Molekulargewichte von 300 bis 8000,

vorzugsweise 300 bis 6000 und insbesondere 1000 bis 5000 und geeignete Polyoxytetramethylenglykole ein Molekulargewicht bis ungefähr 3500.

[0036] Als Polyetherpolyole eignen sich ferner polymermodifizierte Polyetherpolyole, vorzugsweise Ppropfpolyetherpolyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril, z.B. im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 70:30 bis 30:70, zweckmäßigerweise in den vorgenannten Polyetherpolyolen analog den Angaben der deutschen Patentschriften 1111394, 1222669 (US 3304273, 3383351, 3523093), 1152536 (GB 1040452) und 1152537 (GB 987618) hergestellt werden, sowie Polyetherpolyoldispersionen, die als disperse Phase, üblicherweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, enthalten: z.B. Polyhamstoffe, Polyhydrazide, tert.-Aminogruppen gebunden enthaltende Polyurethane und/oder Melamin und die z.B. beschrieben werden in EP-B-011752 (US 4304708), US-A-4374209 und DE-A-3231497.

[0037] Die Polyetherpolyole können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

[0038] Neben den beschriebenen Polyetherpolyolen können beispielsweise auch Polyetherpolyamine und/oder weitere Polyole, ausgewählt aus der Gruppe der Polyesterpolyole, Polythioetherpolyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole verwendet werden. Die Hydroxylzahl der Polyhydroxylverbindungen beträgt dabei in aller Regel 20 bis 80 und vorzugsweise 28 bis 56.

[0039] Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Üblicherweise werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole, vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1:1 bis 1,8, vorzugsweise von 1:1,05 bis 1,2, katalysatorfrei oder vorzugsweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgas, wie z.B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon u.a., in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 250°C, vorzugsweise 180 bis 220°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 2 ist, polykondensiert.

[0040] Als hydroxylgruppenhaltige Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, 4,4'-Dihydroxyethoxydiphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale lassen sich geeignete Polyacetale herstellen. Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können. Zu den Polyesteramiden zählen z.B. die aus mehrwertigen, gesättigten und/oder ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen gesättigten und/oder ungesättigten Aminoalkoholen oder Mischungen aus mehrwertigen Alkoholen und Aminoalkoholen und/oder Polyaminen gewonnenen, vorwiegend linearen Kondensate. Geeignete Polyetherpolyamine können aus den obengenannten Polyetherpolyolen nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielfhaft genannt seien die Cyanoalkylierung von Polyoxyalkylenpolyolen und anschließende Hydrierung des gebildeten Nitrils (US-A-3267050) oder die teilweise oder vollständige Aminierung von Polyoxyalkylenpolyolen mit Aminen oder Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren (DE-A-1215373).

[0041] Die Verbindungen der Komponente (c) können einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden.

[0042] Die Polyurethanweichschaumstoffe können ohne oder unter Mitverwendung von Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmitteln hergestellt werden, wobei diese in der Regel aber nicht erforderlich sind. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxyethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4- und 1,3,5-Trihydroxycyclohexan, Triethanolamin, Diethanolamin, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und den vorgenannten Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

[0043] Sofern zur Herstellung der PUR-Schaumstoffe Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyolverbindungen, zum Einsatz.

[0044] Als Treibmittel (d) können die aus der Polyurethanchemie allgemein bekannten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sowie hoch- und/oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Der Einsatz dieser Stoffe wird jedoch aus ökologischen Gründen stark eingeschränkt bzw. ganz eingestellt. Neben HFCKW und HFKW bieten sich insbesondere aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan und Cyclopentan oder Acetale, wie z.B. Methylal, als Alternativtreibmittel an. Diese physikalischen Treibmittel werden üblicherweise der Polyolkomponente des Systems zugesetzt. Sie können jedoch auch in der Isocyanatkomponente oder als Kombination

sowohl der Polyolkomponente als auch der Isocyanatkomponente zugesetzt werden. Möglich ist auch ihre Verwendung zusammen mit hoch- und/oder perfluorierten Kohlenwasserstoffen, in Form einer Emulsion der Polyolkomponente. Als Emulgatoren, sofern sie Anwendung finden, werden üblicherweise oligomere Acrylate eingesetzt, die als Seitengruppen Polyoxyalkylen- und Fluoralkanreste gebunden enthalten und einen Fluorgehalt von ungefähr 5 bis 30 Gew.-% aufweisen. Derartige Produkte sind aus der Kunststoffchemie hinreichend bekannt, z.B. EP-A-0351614. Die eingesetzte Menge des Treibmittels bzw. der Treibmittelmischung liegt dabei bei 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (h).

[0045] Weiterhin ist es möglich und üblich, als Treibmittel der Polyolkomponente Wasser in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (h), zuzusetzen. Der Wasserzusatz kann in Kombination mit dem Einsatz der anderen beschriebenen Treibmittel erfolgen.

[0046] Als Katalysatoren (e) zur Herstellung der Polyurethanweichschäume werden insbesondere Verbindungen verwendet, die die Reaktion der reaktiven Wasserstoffatome, insbesondere hydroxylgruppenenthaltender Verbindungen der Komponenten (b), (c) und (d), mit den organischen, gegebenenfalls modifizierten Polyisocyanaten (a) stark beschleunigen. In Betracht kommen organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat, und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinnmaleat und Dioctylzinn-diacetat. Die organischen Metallverbindungen werden allein oder vorzugsweise in Kombination mit stark basischen Aminen eingesetzt. Genannt seien beispielsweise Amidine, wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin, tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N-Methyl-, N-Ethyl-, N-Cyclohexylmorpholin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin-1,6, Pentamethyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Bis-(dimethylaminopropyl)-harnstoff, Dimethylpiperazin, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Aza-bicyclo-(3,3,0)-octan und vorzugsweise 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, und Aminoalkanolverbindungen, wie Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyl- und N-Ethyl-diethanolamin und Dimethylethanolamin. Als Katalysatoren kommen ferner in Betracht: Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, insbesondere Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Tetraalkylammoniumhydroxide, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Alkali-hydroxid, wie Natriumhydroxid, und Alkali-alkoholate, wie Natriummethylat und Kaliumisopropylat, sowie Alkalisalze von langkettigen Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls seitenständigen OH-Gruppen. Vorzugsweise verwendet werden 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-% Katalysator bzw. Katalysatorkombination, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (b) bis (h).

[0047] Als Stabilisatoran (f) werden insbesondere oberflächenaktive Substanzen, d.h. Verbindungen eingesetzt, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Kunststoffe zu regulieren. Genannt seien beispielsweise Emulgatoren, wie die Natriumsalze der Ricinusölsulfate oder Fettsäuren sowie Salze von Fettsäuren mit Aminen, z.B. ölsaures Diethylamin, stearinsaures Diethanolamin, ricinolsaures Diethanolamin, Salze von Sulfonsäuren, z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze von Dodecylbenzolsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure und Ricinolsäure; Schaumstabilisatoren, wie Siloxanoxalkylenmischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxethylierte Alkylphenole, oxethylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Ricinusöl- bzw. Ricinolsäureester, Türkischrotöl und Erdnußöl, und Zellregler, wie Paraffine, Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane. Die oberflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% der Komponenten (b) bis (d), angewandt.

[0048] Als Flammschutzmittel (g) wird erfindungsgemäß Melamin eingesetzt. Die Korngröße des Melamins beträgt üblicherweise 1 bis 100 µm, vorzugsweise 10 bis 50 µm. Das Melamin wird in Anteilen von mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (h), verwendet.

[0049] Weitere geeignete Flammschutzmittel, die in Kombination mit Melamin eingesetzt werden können, sind beispielsweise Trikresylphosphat, Tris-(2-chlorethyl)phosphat, Tris-(2-chlorpropyl)-phosphat, Tetrakis-(2-chlorethyl)-ethylendiphosphat, Dimethylmethanphosphonat, Diethanolaminomethylphosphonsäurediethylester sowie handelsübliche halogenhaltige Flammschutzpolyole. Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische oder organische Flammschutzmittel, wie roter Phosphor, Aluminiumoxidhydrat, Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumpolyphosphat und Calciumsulfat oder Blähgraphit oder Mischungen aus diesen Flammschutzmitteln und/oder gegebenenfalls aromatische Polyester zum Flammfestmachen der Polyurethanweichschäume verwendet werden. Im Allgemeinen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der genannten Flammschutzmittel für jeweils 100 Gew.-% der Komponenten (b) bis (h) zu verwenden. Der Anteil des Melamins am Gesamteinsatz an Flammschutzmittel beträgt dabei mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%.

[0050] Der Reaktionsmischung zur Herstellung der erfindungsgemäßen hydrophilen flammgeschützten Polyurethanweichschäume können gegebenenfalls noch weitere Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (h) einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente und Hydrolyseschutzmittel sowie fungistatische und bakterio-statische wirkende Substanzen.

[0051] Als Füllstoffe, insbesondere verstärkend wirkende Füllstoffe, sind die an sich bekannten, üblichen organi-

schen und anorganischen Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Beschwerungsmittel, Mittel zur Verbesserung des Abriebverhaltens in Anstrichfarben, Beschichtungsmittel usw. zu verstehen. Im Einzelnen seien beispielhaft genannt: anorganische Füllstoffe, wie silikatische Mineralien, beispielsweise Schichtsilikate, wie Antigorit, Serpentin, Hornblenden, Amphibole, Chrysotil und Talkum, Metalloxide, wie Kaolin, Aluminiumoxide, Titanoxide und Eisenoxide, Metallsalze, wie Kreide, Schwerspat und anorganische Pigmente, wie Cadmiumsulfid und Zinksulfid, sowie Glas u.a.. Vorzugsweise verwendet werden Kaolin (China Clay), Aluminiumsilikat und Copräzipitate aus Bariumsulfat und Aluminiumsilikat sowie natürliche und synthetische faserförmige Mineralien, wie Wollastonit,

[0052] Metall- und insbesondere Glasfasern verschiedener Länge, die gegebenenfalls geschlichtet sein können. Als organische Füllstoffe kommen beispielsweise in Betracht: Kohle, Kollophonium, Cyclopentadienylharze und Pfropfpolymerisate sowie Cellulosefasern, Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan-, Polyesterfasern auf der Grundlage von aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäureestern und insbesondere Kohlenstofffasern. Die anorganischen und organischen Füllstoffe können einzeln oder als Gemische verwendet werden und werden der Reaktionsmischung vorteilhafterweise in Mengen von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponenten (a) bis (c), einverleibt, wobei jedoch der Gehalt an Matten, Vliesen und Geweben aus natürlichen und synthetischen Fasern Werte bis 80 erreichen kann.

[0053] Nähere Angaben über die oben genannten anderen üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J. H. Saunders und K. C. Frisch "High Polymers" Band XVI, Polyurethanes, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, oder dem oben zitierten Kunststoffhandbuch, Polyurethane, Band VII, Hanser-Verlag München, Wien, 1. bis 3. Auflage, zu entnehmen.

[0054] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schäume werden die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a), das Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) sowie weiteren Bestandteilen (d) bis (h) in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der Komponenten (b) bis (h) 0,70 bis 1,25:1, vorzugsweise 0,90 bis 1,15:1, beträgt.

[0055] Polyurethanschaumstoffe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorteilhafterweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, beispielsweise metallischen Formwerkzeugen hergestellt. Üblich ist auch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf geeignete Bandstraßen zur Erzeugung von Schaumblöcken.

[0056] Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, nach dem Zweikomponentenverfahren zu arbeiten und die Aufbaukomponenten (b) bis (h) zu einer sogenannten Polyolkomponente, oft auch als Komponente A bezeichnet, zu vereinigen und als Isocyanatkomponente, oft auch als Komponente B bezeichnet, die organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanate (a), besonders bevorzugt ein NCO-Prepolymer oder Mischungen aus diesem Prepolymeren und weiteren Polyisocyanaten, und gegebenenfalls Treibmittel (d) zu verwenden.

[0057] Die Ausgangskomponenten werden bei einer Temperatur von 15 bis 90°C, vorzugsweise von 20 bis 60°C und insbesondere von 20 bis 35°C, gemischt und in das offene oder gegebenenfalls unter erhöhtem Druck in das geschlossene Formwerkzeug eingebracht oder bei einer kontinuierlichen Arbeitsstation auf ein Band, das die Reaktionsmasse aufnimmt, aufgetragen. Die Vermischung kann mechanisch mittels eines Rührers, mittels einer Rührschnecke oder durch eine Hochdruckvermischung in einer Düse durchgeführt werden. Die Formwerkzeugtemperatur beträgt zweckmäßigerweise 20 bis 110°C, vorzugsweise 30 bis 60°C und insbesondere 35 bis 55°C.

[0058] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanweichschaumstoffe weisen eine Dichte von 10 bis 800 kg/m³, vorzugsweise von 30 bis 100 kg/m³ und insbesondere von 30 bis 80 kg/m³ auf. Besonders eignen sie sich als Polstermaterial im Möbel- und Autositzsektor.

[0059] Die vorliegende Erfindung soll anhand der angeführten Beispiele erläutert werden, ohne jedoch hierdurch eine entsprechende Eingrenzung vorzunehmen.

Beispiele 1 bis 4 (erfindungsgemäß), Beispiele 5 und 6 (Vergleichsbeispiele)

[0060] In Beispiel 5 wurde zum Vergleich eine Standardzusammensetzung der Polyolkomponente gewählt, die geringe Anteile an ethylenoxidreichem Polyol enthält und damit noch den Crib V - Test besteht. Werden entsprechend Zielstellung der vorliegenden Erfindung größere Anteile an ethylenoxidreichem Polyol eingesetzt (Beispiel 6), kann ohne Einhaltung der erfinderischen Lehre ein positiver Crib V - Test nicht mehr erreicht werden.

[0061] Eine Polyolzusammensetzung - siehe Tab. 1 - wurde mit einem Isocyanatgemisch, bestehend aus 80 Gew.-Teilen Lupranat® MI und 20 Gew.-Teilen Lupranat® M20A, Kennzahl 95, zu einem Schaumstoffkissen umgesetzt.

[0062] Die Kissenrohddichte betrug jeweils 58 - 61 kg/m³. Alle Kissen zeigten ein viskoelastisches Verhalten.

Tab. 1.

Zusammensetzung der Polyolkomponente (in Gew.-Teilen)						
Komponente A	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	Bsp.5	Bsp.6
Lupranol® 2047	42,75	44,75	41,50	35,75	5,00	64,60
Polyol 1			4,25			
Lupranol® 1000	12,80	12,40	12,80	12,70		
Lupranol® 2002	13,00	13,00	10,00			
Lupranol® 2095	1,60		1,60		65,20	
Lupranol® 2030				21,60		5,55
Diethanolamin					0,20	
B 8409	2,50	2,50	2,50	2,60		2,50
B 8680					0,50	
Melamin	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
TCP	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Lupragen® N 201	0,20	0,20	0,20	0,20	0,40	0,20
Polycat 12					1,20	
Lupragen® N 206	0,15	0,15	0,15	0,15		0,15
Wasser	3,00	3,00	3,00	3,00	3,50	3,00
(b1)/(b2)	1,66	1,76	2,01	2,81	kein b2	kein b2
Crib V	+	+	+	+	+	-
<p>Lupranol® 2047 - OH-Zahl 42 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylen- und Ethylenoxid, Ethylenoxidgehalt 81 % (BASF);</p> <p>Polyol 1 - OH-Zahl 146 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylenoxid und Ethylenoxid (Versuchsmuster), Ethylenoxidgehalt 78 %;</p> <p>Lupranol® 1000 - OH-Zahl 55 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylenoxid (BASF);</p> <p>Lupranol® 2002 - OH-Zahl 42 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylenoxid (BASF);</p> <p>Lupranol® 2095 - OH-Zahl 35 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylen- und Ethylenoxid, Ethylenoxidgehalt 14 % (BASF);</p> <p>Lupranol® 2030 - OH-Zahl 55 mg KOH/g, Polyetheralkohol auf Basis von Propylen- und Ethylenoxid, Ethylenoxidgehalt 12 % (BASF);</p> <p>B 8409, B 8680 - Silikonstabilisatoren (Goldschmidt)</p> <p>Melamin - Korngröße 1-100 µm, vorzugsweise 10-50 µm (BASF)</p> <p>Lupragen® N 201 - Aminkatalysator (BASF);</p> <p>Lupragen® N 206 - Aminkatalysator (BASF);</p> <p>Polycat 12 - Aminkatalysator (Air Products);</p> <p>Lupranat® MI - NCO-Gehalt 33,6 Gew.-%, Isomerenmischung 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat;</p> <p>Lupranat® M20A - NCO-Gehalt 31,6 Gew.-% Polyphenylenpolymethylenpolyisocyanat;</p> <p>Crib V - British Standard No. 5852 Part 2</p>						

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von hydrophilen flammgeschützten Polyurethanweichschäumen durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit einem Polyetherolgemisch (b) und

gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Wasser und/oder anderen Treibmitteln (d), Katalysatoren (e), Stabilisatoren (f), Flammschutzmitteln (g) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (h), dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherolgemisch (b) besteht aus

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- b1) mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und Ethylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, mehr als 40 Gew.-% beträgt, mit einer OH-Zahl von 20 bis 800 mg KOH/g und einem Anteil an primären OH-Gruppen größer als 50 %, unter der Maßgabe dass b1) mindestens ein mindestens zweifunktionelles Polyetherol b1.1) mit einer OH-Zahl von 20 bis 100 mg KOH/g enthält, und
 - b2) mindestens einem Polyetherol auf der Basis Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer OH-Zahl von größer als 30 mg KOH/g und als Flammschutzmittel (g) Melamin, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Flammschutzmitteln, verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass b1) einen Anteil an primären OH-Gruppen größer als 70 % enthält.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (b1) zu (b2) höchstens 3,50 beträgt.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate (a) Toluylendiisocyanat, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren, Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat oder Toluylendiisocyanat mit Diphenylmethandiisocyanat und/oder Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat eingesetzt werden.
 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate (a) Gemische aus Diphenylmethandiisocyanat-Isomeren mit Anteilen an 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat von mindestens 10 Gew.-% verwendet werden.
 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als organische und/oder modifizierte organische Polyisocyanate (a) NCO-gruppenhaltige Prepolymere, gebildet aus der Reaktion der Isocyanate (a) mit den Polyetherolen (b) sowie gegebenenfalls den Komponenten (c) und/oder (d), eingesetzt werden.
 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser in Anteilen von 1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (h), eingesetzt wird.
 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Melamin in Anteilen von mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (b) bis (h), eingesetzt wird.
 9. Hydrophile flammgeschützte Polyurethanweichschaumstoffe, herstellbar durch Umsetzung von organischen und/oder modifizierten organischen Polyisocyanaten (a) mit einem Polyetherolgemisch (b) und gegebenenfalls weiteren gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen (c) in Gegenwart von Wasser und/oder anderen Treibmitteln (d), Katalysatoren (e), Stabilisatoren (f), Flammschutzmitteln (g) und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen (h), dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherolgemisch (b) besteht aus
 - b1) mindestens einem zwei- bis achtfunktionellen Polyetherol auf der Basis von Propylenoxid und/oder Butylenoxid und Ethylenoxid, wobei der Ethylenoxidanteil, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge an Alkylenoxid, mehr als 40 Gew.-% beträgt, mit einer OH-Zahl von 20 bis 800 mg KOH/g und einem Anteil an primären OH-Gruppen größer als 50 %, unter der Maßgabe dass b1) mindestens ein mindestens zweifunktionelles Polyetherol b1.1) mit einer OH-Zahl von 20 bis 100 mg KOH/g enthält, und
 - b2) mindestens einem Polyetherol auf der Basis Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einer OH-Zahl von größer als 30 mg KOH/g und als Flammschutzmittel (g) Melamin, gegebenenfalls im Gemisch mit weiteren Flammschutzmitteln, verwendet wird.

10. Verwendung der hydrophilen flammgeschützten Polyurethanweichschäume gemäß Anspruch 9 als Sitz- und Polstermaterial.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 3202

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 143 004 A (STROMBLAD MATS V ET AL) 6. März 1979 (1979-03-06) * Spalte 1, Zeile 42 - Spalte 2, Zeile 20 * * Beispiel 1 *	1,3,4,7,9	C08G18/38 C08G18/48 C08K5/3492
A	EP 0 546 381 A (BASF CORP) 16. Juni 1993 (1993-06-16) * Seite 2, Zeile 11 - Zeile 53 * * Beispiel 2; Tabelle 1 * * Ansprüche 7,10 *	1,2,4,7,9	
D,A	US 5 229 427 A (MADAJ EDMUND J) 20. Juli 1993 (1993-07-20) * Spalte 1, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 19 * * Spalte 6, Zeile 26 - Zeile 30 * * Beispiel 1; Tabelle 1 *	1-4,7-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G C08K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27. April 2001	Prüfer Neugebauer, U
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung eingeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/92 (PktC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 3202

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-04-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4143004 A	06-03-1979	SE 405366 B	04-12-1978
		AT 347694 B	10-01-1979
		AT 750175 A	15-05-1978
		BE 833932 A	16-01-1976
		CA 1051600 A	27-03-1979
		DE 2543541 A	08-04-1976
		DK 443475 A	03-04-1976
		ES 441658 A	01-04-1977
		FI 752733 A	03-04-1976
		FR 2286842 A	30-04-1976
		GB 1510383 A	10-05-1978
		IT 1047259 B	10-09-1980
		NL 7511617 A	06-04-1976
		NO 753325 A, B,	05-04-1976
		SE 7412427 A	05-04-1976
		SU 931110 A	23-05-1982
EP 0546381 A	16-06-1993	US 5198473 A	30-03-1993
		AT 157376 T	15-09-1997
		DE 69221832 D	02-10-1997
		DE 69221832 T	02-01-1998
		DK 546381 T	29-09-1997
US 5229427 A	20-07-1993	ES 2104800 T	16-10-1997
		AT 156154 T	15-08-1997
		CA 2093885 A	03-12-1993
		DE 69312711 D	04-09-1997
		DE 69312711 T	04-12-1997
		DK 642543 T	23-02-1998
		EP 0642543 A	15-03-1995
		ES 2105264 T	16-10-1997
		GR 3025039 T	30-01-1998
		HR 930945 A	30-04-1997
		MX 9303126 A	31-01-1994
		SI 9300294 A	31-12-1993
		WO 9324552 A	09-12-1993
		ZA 9303813 A	29-12-1993

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

X

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIX (C) 2002 THOMSON DERWENT
 AN 2001-627577 [73] WPIX
 DNC C2001-187114
 TI Hydrophilic flame retardant flexible polyurethane foam, useful for the production of upholstery, is prepared by reaction of a polyetherol mixture and contains melamine as the flame retardant..
 DC A25
 IN FALKE, P; HENDREICH, R; JACKSON, G
 PA (BADI) BASF AG
 CYC 26
 PI EP 1125958 A1 20010822 (200173)* DE 12p C08G018-38
 R: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT
 RO SE SI TR
 DE 10007693 A1 20010823 (200173) C08L075-08 <--
 ADT EP 1125958 A1 EP 2001-103202 20010212; DE 10007693 A1 DE 2000-10007693 20000219
 PRAI DE 2000-10007693 20000219
 IC ICM C08G018-38; C08L075-08
 ICS C08G018-48; C08J009-06; C08K005-3492
 AB EP 1125958 A UPAB: 20011211
 NOVELTY - Hydrophilic flame retardant flexible polyurethane foam is prepared by reaction of a polyetherol mixture comprising at least one 2-8 functional polyetherol, based on propylene oxide and/or butylene oxide and ethylene oxide and at least one polyetherol based on propylene oxide and/or butylene oxide and the flame retardant is melamine, optionally mixed with other flame retardants.
 DETAILED DESCRIPTION - Hydrophilic flame retardant flexible polyurethane foam (I) is produced by reaction of (A) an optionally modified organic polyisocyanate with (B) a polyetherol mixture and optionally (C) other compounds having isocyanate reactive hydrogen atoms in the presence of (D) water and/or other propellants, (E) catalysts, (F) stabilizers, (G) flame retardants and optionally (H) other additives and processing aids. The polyetherol mixture (B) comprises (B1) at least one 2-8 functional polyetherol, based on propylene oxide and/or butylene oxide and ethylene oxide, whereby the ethylene oxide content (with respect to total alkylene oxide content) is greater than 40 wt.%, having an OH number of 20-800 mgKOH/g and a prim. OH group content of greater than 50 % whereby (B11) contains at least one difunctional polyetherol (B1.1) having an OH number of 20-100 mg KOH/g and (B2) at least one polyetherol based on propylene oxide and/or butylene oxide having an OH number of greater than 30 mg KOH/g and the flame retardant (G) is melamine, optionally mixed with other flame retardants.
 USE - The hydrophilic flame retardant flexible polyurethane foam (I) is useful for the production of seating and upholstery. (claimed)
 ADVANTAGE - The foam (I) is halogen free and has good flame retardancy consistent with BS5852 (Part 2, Crib V)
 Dwg.0/0
 TECH EP 1125958 A1 UPTX: 20011211
 TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Process: The polyetherol (B1) has a prim. OH group content of greater than 70 %. The wt. ratio of (B1) to (B2) is greater than 3.50. The polyisocyanate (A) is toluylene diisocyanate (sic), mixtures of diphenylmethanediisocyanate isomer, mixtures of diphenylmethanediisocyanate and polyphenylpolymethylenepolyisocyanate or toluylene diisocyanate with diphenylmethanediisocyanate and/or polyphenylpolymethylene-polyisocyanate. (A) is a mixture of diphenylmethanediisocyanate isomers with a 2,4'-diphenylmethane diisocyanate content of at least 10 wt.% . (A) is an NCO group containing prepolymer formed from the reaction of isocyanate (A) with polyetherol (B) and optionally components (C) and/or (D). Water is added in an amount of 1-5 pts.wt. (with respect to components (B)-(H)). Melamine is added in an amount of at least 10 wt.% (w.r.t components (B)-(H)).
 ABEX EP 1125958 A1 UPTX: 20011211
 EXAMPLE - A flexible polyurethane foam was prepared from a composition comprising 42.75 pts.wt. Lupranol 2047(RTM; polyether alcohol, ethylene oxide content 81 %, OH number 42 mg KOH/g), 12.80 pts.wt. Lupranol 1000 (RTM; propylene oxide based polyether alcohol, OH number 55 mg KOH/g), 13.00 pts.wt. Lupranol 2002(RTM; propylene oxide based polyether alcohol,

OH number 42 mgKOH/g), 1.60 pts.wt. Lupranol 2095(RTM; polyetheralcohol, ethylene oxide content 14 %, OH number 35 mg KOH/g), 2.50 pts.wt. silicon stabilizer, 20.00 pts.wt. melamine, 4.00 pts.wt. TCPP, 0.35 pts. wt. amine catalyst, 3.00 pts.wt. water, 80 pts.wt. Lupranat M1(RTM; mixture of 4,4'- and 2,4'-diphenylmethanediisocyanate, 33.6 wt.% NCO) and 20 pts.wt. Lupranat M20A(RTM; polyphenylenepolymethylenepolyisocyanate, 31.6 wt.% NCO), giving a ratio of polyether alcohols (B1)/(B2) of 1.66. The resulting foam passed flame retardancy test BS5852 (Part 2, Crib V).

FS CPI

FA AB

MC CPI: A08-F; A12-D01; A12-S02D

PLE UPA 20011211

[1.1] 018; R24058 G1945 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D50 F73; G1887-R G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F73; R20015 G1887 G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F73; R00735 G1887 G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F73; G1912-R G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D89 F73; G1854-R G1843 D01 F73 G1945-R; G1569 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D84 F47; R00370 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47; P1058-R P1592 P0964 H0260 F34 F77 H0044 H0011 D01; H0011-R; H0033 H0011; P1069 P1058 P1592 P0964 H0260 F34 F77 H0033 H0044 H0011 P0055 D01 D10; P1036 P0964 F34 D01; P0055; M9999 M2153-R; M9999 M2200; S9999 S1309-R

[1.2] 018; ND04; B9999 B3407 B3383 B3372; B9999 B4239; B9999 B4035 B3930 B3838 B3747; Q9999 Q9325; N9999 N6086; B9999 B4751 B4740; Q9999 Q7716 Q7681

[1.3] 018; D01 F07-R; C999 C000-R; C999 C306

[1.4] 018; R00859 G1809 G1649 D01 D23 D22 D31 D45 D50 D76 D83 F19 F10 F07; A999 A248-R; A999 A771

[1.5] 018; A999 A260-R

[1.6] 018; D01 F07-R; C999 C000-R; C999 C306

[1.7] 018; D00 D01 Si 4A; A999 A486-R; A999 A657 A566

[1.8] 018; R01740 G2335 D00 F20 H- O- 6A; A999 A271 A260

[1.9] 018; A999 A340-R